УДК 665.64

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ Pt-КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОЦЕССА РИФОРМИНГА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ КОМПЬЮТЕРНОЙ СИСТЕМЫ

А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, А.В. Костенко*, Д.С. Полубоярцев, Д.И. Мельник

Томский политехнический университет
E-mail: ied@zmail.ru
*ОАО «КИНЕФ». г. Кириши

Излагается опыт прикладного использования интеллектуальной компьютерной системы, основу которой составляют физико-химические и кинетические закономерности превращения углеводородов на Pt-катализаторах. Показано, как с использованием этой системы выполняется исследование закономерностей превращения углеводородов на Pt-контактах. Исследовано влияние режима регенерации на восстановление активности и дисперсности катализатора. Приведены примеры расчета кинетических констант скоростей основных реакций, протекающих в реакторном блоке на промышленных установках.

Тестирование и выбор катализатора для химического процесса является трудоемким и протяженным этапом, предшествующим выбору каталитического контакта. При этом возникают следующие вопросы:

1. Оценка стабильности катализатора и длительности межрегенерационного пробега.
2. Изменение активности и селективности при колебательном изменении состава перерабатываемого сырья.
3. Влияние масштабного эффекта при переходе от модельной установки к промышленной.

Настоящая работа выполнена на примере процесса каталитического риформинга на платиновых катализаторах, при этом новые поколения Pt-контактов отличаются от предыдущих именно повышенной стабильностью, обеспечивающей длительную их эксплуатацию. Цена ошибочных прогнозов стабильности гораздо выше, чем при неверной оценке активности. Очевидно, что необходимы надежные и обоснованные методы тестирования катализаторов [1]. Поэтому в последнее время наряду с классическими способами определения качества каталитических контактов развиваются и методы обработки результатов тестирования с использованием математических моделей.

Появившиеся упрощенные математические модели, построенные с помощью корреляционных зависимостей между входом и выходом реакционной смеси из реактора по принципу «черного ящика», не позволяют учитывать динамику каталитических процессов, при описании которых необходимо решать системы уравнений материального и теплового балансов в частных производных по каждому реагенту многокомпонентной смеси. Но, как отметил М.Г. Слинько, плохое решение задачи – гораздо хуже отсутствия самого решения [2]. Плохое решение дискредитирует саму идею применения компьютерных методов в практике изучения и разработки промышленных каталитических процессов и реакторов [3]. Преимущества нового подхода заключается в том, что он позволяет методом математического моделирования провести анализ физико-химических закономерностей превращения углеводородов на поверхности контактов, с более детальным и развернутым определением его физико-химических параметров, необходимых как для выбора и разработки новых катализаторов, так и оптимизации процесса эксплуатации. Математическая основа нестационарной кинетической модели подробно описана в предыдущих работах [3–7].

Методологической основой нашего подхода является стратегия системного анализа, сущность которого заключается в том, что вся информация, полученная на лабораторных и промышленных установках риформинга, накапливается в интеллектуальной компьютерной системе для характеристики эксплуатационных свойств платиновых катализаторов при различных составах перерабатываемого углеводородного сырья и технологических режимах (рис. 1).

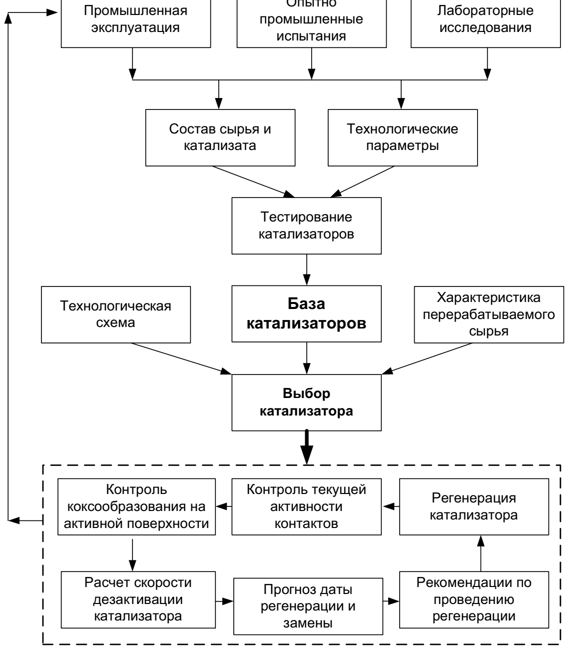


Рис. 1. *Схема формирования и использования базы данных по катализаторам*

Созданная база данных катализаторов основана на результатах лабораторных исследований, опытно-промышленных испытаний и промышленной эк-

сплуатации катализаторов. База данных позволяет в условиях замены каталитического контакта прогнозировать изменение текущей активности катализатора и качество получаемого целевого продукта.

Системный анализ есть результат применения к исследованию катализаторов опыта их изучения, создания и эксплуатации в различных условиях [8]. Он проводится в три этапа.

1. Выделяются параметры катализатора, которые определяющим образом влияют на его работу.
2. Устанавливаются функциональные зависимости выходных параметров от входных.
3. Исследуются катализаторы – расчет показателей, определение свойств (особенностей), изучение эволюции (развития, изменения).

Описание каталитической системы, зависящей от множества параметров, – сложная совокупность уравнений. Основным инструментом для исследований является интеллектуальная компьютерная система, основу которой составляют фактические данные по эксплуатации промышленных установок. Эти данные анализируются, делаются выводы и даются рекомендации. Физико-химическая модель – это программно реализованный главный блок этой системы, включающий расчеты по уравнениям материальных и тепловых балансов превращения углеводородов на поверхности катализатора, а также кинетические модели дезактивации вследствие процессов отравления, старения, блокировки активной поверхности коксом.

Данный подход позволил создать базу данных по катализаторам различных марок для их тестирования с учетом специфики технологии конкретного завода и состава перерабатываемого сырья. Это дает возможность подобрать оптимальный каталитический Pt-контакт для различных нефтеперерабатывающих производств.

Разработанная база данных содержит информацию по Pt-контактам, характеристики некоторых из них приведены в табл. 1.

Таблица 1. *Основные характеристики современных катализаторов риформинга*

Фирма, катализатор	Содержание Pt, мас. %	Содержание Re, мас. %	Насыпная масса, кг/дм^3
«UOP»			
R-56	0,25	0,40	0,84
R-62	0,22	0,44	0,71
R-86	0,25	0,40	0,72
«Axens»			
RG-482	0,30	0,30	0,59
RG-492	0,30	0,62	0,59
RG-582*	0,30	0,30	0,67
RG-682*	0,30	0,44	0,67
«Shell» PR-9	0,25	0,25	0,72
ЗАО «Промышленные катализаторы»			
ПР-51	0,25	0,30	0,67
ПР-51М*	0,23	0,35	0,68

**Катализатор содержит дополнительно промотор*

Как известно, в процессе каталитического риформинга бензинов парафиновые углеводороды изомеризуются, циклизуются и крекируются. Реакции дегидроциклизации и гидрокрекинга являются конкурирующими; скорость первой реакции определяет активность, а вторая – стабильность платинового контакта. Кроме того, эти реакции имеют близкие значения энергии активации. Нами предлагается критерий оценки стабильности катализатора по соотношению энергий активации реакций дегидроциклизации и гидрокрекинга, позволяющий проводить тестирование платиновых контактов.

Изменение констант скоростей реакций происходит в результате блокировки активной поверхности и, как следствие, усиливается газообразование в реакциях гидрокрекинга, гидрогенолиза и деалкилирования. В области высоких температур катализатор ПР-51М проявляет более высокую стабильность и селективность, по сравнению с другими современными аналогами. Кинетические параметры исследуемых катализаторов были получены решением обратной кинетической задачи (рис. 2, 3). Данный метод заключается в поэтапном поиске значений кинетических параметров катализаторов, которые обеспечивают совпадение расчетных и экспериментальных данных по концентрации углеводородов. Как видно из приведенных на рис. 2 результатов, для катализатора ПР-51М повышается скорость дегидроциклизации парафинов при высоких температурах. Выход ароматических углеводородов за счет этого выше на 3...4 % (рис. 2).

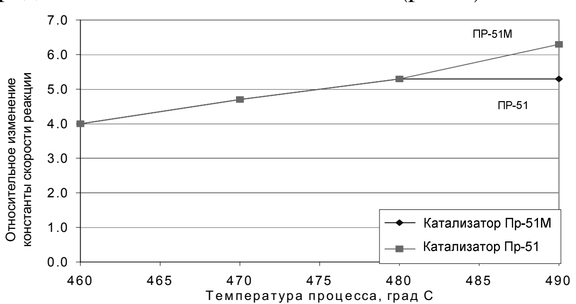


Рис. 2. *Зависимость константы скорости дегидроциклизации изо-парафинов от температуры процесса для катализаторов ПР-51М и ПР-51 (расчет по модели)*

Активность катализатора определяющим образом зависит от полноты регенерационных процессов и, в меньшей степени, от технологических условий. В период эксплуатации можно только корректировать активность катализатора, балансируя его металлическую и кислотные активности. Исследование кинетических параметров превращения углеводородов на поверхности платиновых катализаторов и особенностей их дезактивации в течение межрегенерационного периода с использованием метода математического моделирования позволяет корректировать операции по регенерации катализатора для достижения оптимальной дисперсности платины на носителе.

На рис. 3 приведены константы скорости химических реакций в зависимости от межрегенерационного

цикла для катализатора ПР-51, эксплуатируемого на промышленной установке ЛГ-35-8/300Б «КИНЕФ».

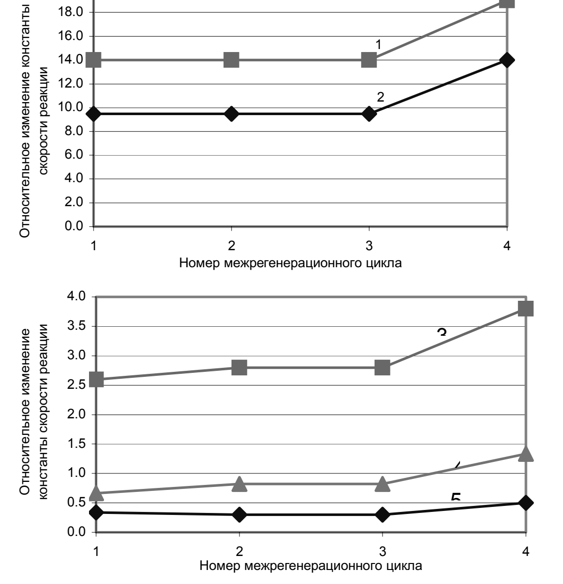


Рис. 3. *Относительное изменение констант скоростей химических реакций при эксплуатации катализатора ПР-51 на промышленной установке ЛГ-35-8/300Б: 1) гидрокрекинга н-парафинов, 2) гидрокрекинга и-парафинов; 3) ароматизации н-парафинов; 4) дегидроциклизации изо-парафинов; 5) изомеризация (расчет по модели)*

Изменение констант химических реакций в первых трех эксплутационных циклах незначительно и явно выражено в четвертом, что свидетельствует о нарушениях технологического режима регенерации катализатора. Увеличение скоростей гидрокрекинга и изомеризации парафинов, а также дегидроциклизация изопарафина определяется тем, что данные реакции лимитируются стадией, протекающей на кислотных центрах каталитического контакта. Поэтому можно говорить и о возрастании кислотности катализатора, причиной которой послужило избыточное оксихлорирование при его регенерации.

Процесс регенерации катализатора вызывает особенный интерес вследствие его важности. Степень диспергирования пропорциональна степени окисления платины. Процессы диспергирования и окисления неразрывно связаны между собой. «Диспергирование окислением» кристаллической платины протекает через образование поверхностного комплекса $[Pt^{IV}O_xCl_y]_s$. Отсюда следует, что продукт окисления должен иметь диспергированный вид и поэтому быть мобильным, т.е. мигрировать по поверхности носителя оксида алюминия. Образования комплекса $[Pt^{IV}O_xCl_y]_s$ соответствует температурному интервалу диспергирования платины ~500...600 °С и является промежуточным комплексом, приводящим к диспергированию платины (рис. 4).

Диспергирование платины протекает в несколько этапов. На первом из них локализованные поверхностные атомы кристаллической платины окисляются кислородом. На втором этапе эти окисленные участки взаимодействуют с ионами хлора, мигрирующими с поверхности оксида алюминия. В процессе данной реакции образуется $[Pt^{IV}O_xCl_y]_s$ (рис. 4, реакция 4). Этот комплекс способен мигрировать по поверхности носителя. Результатом восстановления данного поверхностного комплекса является высокодиспергированная платина, Pt_{disp} (рис. 4, реакция 11) [9].

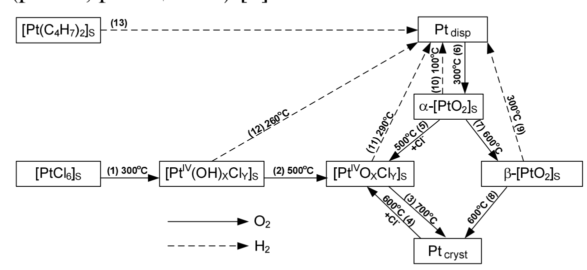


Рис. 4. *Схема реакций, протекающих на поверхности катализаторов в кислороде и водороде. В скобках – номера реакций. Pt_{disp} – высокодисперсная; Pt_{cryst} – кристаллическая платина*

Традиционные промышленные катализаторы риформинга представляют собой оксид алюминия, промотированный фтором и хлором, с равномерно распределенной по всему объему экструдатов платиной или платиной и металлическими промоторами (в основном, рением). Следует выделить несколько этапов в развитие Pt-катализаторов риформимга.

На первом этапе развития процесса каталитического риформимнга применяли монометаллический алюмоплатиновый катализатор АП-56, промотированный фтором. Переход к переработке гидроочищенного сырья позволил повысить октановое число по моторному методу до 76...80.

Второй этап развития процесса связан с использованием катализатора АП-64, приготовленного на основе хлорированного γ-Al_2O_3 (рис. 5). Третий этап развития процесса каталитического риформинга (70-е годы) связан с применением высокостабильных полиметаллических катализаторов, с повышенной стабильностью вследствие модифицирования вторым металлом – рением [10].

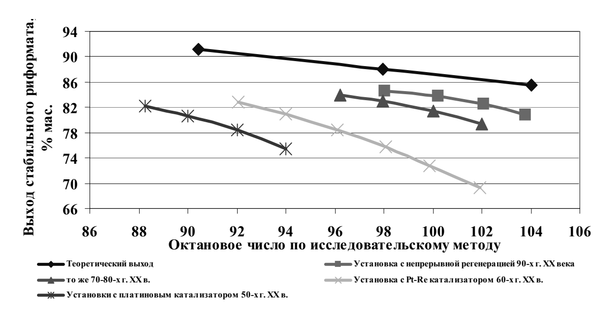


Рис. 5. *Динамика совершенствования установок риформинга*

С использованием расчетов на основе нестационарной кинетической модели выполнена обработка данных по тестированию катализаторов и рассчитаны основные кинетические параметры каталитических контактов RG-482, RG-582, RG-682 и

ПР-51М, табл. 1. Кинетические параметры получены решением обратной кинетической задачи (табл. 2).

Таблица 2. *Константы скоростей химических реакций тестируемых катализаторов относительно катализатора RG-482 (расчет по модели)*

Реакция	Катализатор		
	RG-582	RG-682	ПР-51М
Гидрокрекинг н-П	0,6	0,8	0,6
Дегидроциклизация н-П	1,4	1,3	1,3
Гидрокрекинг и-П	1,0	0,8	0,6
Дегидроциклизация и-П	1,4	1,3	1,3

Катализаторы нового поколения RG-582, RG-682 и ПР-51М выполнены с добавлением промотирующих элементов, не активных в целевых реакциях и повышающих стабильность. Для катализаторов RG-682 и ПР-51М, в которых существенно уменьшена интенсивность реакций гидрокрекинга, а, следовательно, и их скорости, характерно снижение крекирующей активности и увеличение скорости дегидроциклизации парафинов.

С использованием полученных значений констант скоростей химических реакций и нестационарной кинетической модели рассчитаны основные показатели каталитического процесса для условий промышленной установки ЛЧ-35-11/1000 (табл. 3). Выход продукта на катализаторе RG-682 выше, чем на RG-582 и RG-482 на 1,6 и 3,7 % соответственно. При этом катализатор ПР-51М превосходит RG-682 как по выходу, так и по октановому числу риформата, в следствие более высокой селективности и пониженной скорости гидрокрекинга. Наблюдается также увеличение концентрации H_2 в водородсодержащем газе и снижение концентрации кокса на катализаторе.

Таблица 3. *Основные технологические параметры эксплуатации катализаторов при 480 °С (расчет по модели)*

Параметры эксплуатации	Катализатор			
	RG-482	RG-582	RG-682	ПР-51М
Число крекинга, отн. ед.	4,4	3,8	3,4	3,1
Водород, об. %	83,1	84,9	86,2	87,0
Степень изомеризации, %	41	40	41	44
Степень ароматизации, %	27,6	27,6	27,5	29,3
Ароматика, мас. %	61,0	61,7	61,6	64,6
Октановое число, о.ч.и.	94,6	94,8	94,7	96,4
Выход риформата, мас. %	84,0	86,1	87,7	88,9
Октано-тонны	79,5	81,6	83,1	85,7

ПР-51М обладает высокой активностью и селективностью. О стабильности катализатора можно судить по изменению констант скоростей целевых реакций, т.е. ароматизации и изомеризации. Степень ароматизации при 480 °С сырья на катализаторе ПР-51М выше, чем на RG-682 на 1,7 %.

Для режима с исследовательским октановым числом 100 (о.ч.и.) и постоянстве прочих условий различия между катализаторами RG-682 и RG-582 по основным показателям эксплуатации незначительны. Температура процесса, степень ароматизации и количество образующихся ароматических углеводородов практически одинаковы (табл. 4). Эксплуатация катализатора ПР-51М выглядит более перспективной, поскольку позволяет снизить температуру процесса на 2°, что в каталитических процессах с интенсивной дезактивацией катализатора является существенным преимуществом. Снижение температуры возможно также за счет высокой степени ароматизации и изомеризации.

Таблица 4. *Основные технологические параметры наработки катализата с о.ч.и. = 100 при эксплуатации катализаторов (расчет по модели)*

Параметры эксплуатации	Катализатор			
	RG-482	RG-582	RG-682	ПР-51М
Температура входа, °С	499	498	498	496
Число крекинга, отн. ед.	6,8	6,1	5,2	3,5
Водород, об. %	75,7	78,0	81,1	85,7
Выход водорода, мас. %	2,6	2,7	2,8	3,0
Степень изомеризации, %	42	44	45	47
Степень ароматизации, %	37,6	36,2	36,1	35,5
Ароматика, мас. %	70,9	71,0	71,0	70,8
Выход риформата, мас. %	81,4	85,7	85,8	87,8
Октано-тонны	81,4	85,8	85,8	87,9

Кратность циркуляции – 1200 м^3/м^3; н-Пар/и-Пар сырьё – 0,98; Пар/(Нафт+Аром) – 1,55; Объемная скорость подачи – 1,4 ч$^{-1}$. Пар – парафины; Нафт – циклопентаны и циклогексаны; Аром – ароматические углеводороды

Дополнительно проведенные исследования на нестационарной кинетической модели показали, что количество образуемого кокса на ПР-51М в процессе длительной эксплуатации ниже, чем для катализаторов RG, рис. 6. При переработке 1 млн т сырья количество кокса на новых поколениях катализаторов RG меньше в среднем на 1,4 мас. %. Очевидно, что количественная оценка такого важного параметра стала возможна только с применением методов математического моделирования.

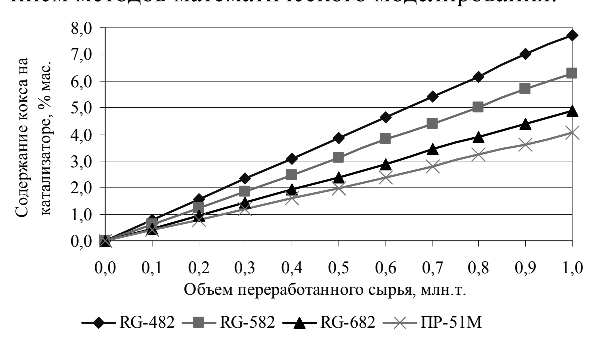


Рис. 6. *Интенсивность накопления кокса на различных марках катализаторов в процессе эксплуатации (расчет по модели)*

На основании проведенных исследований катализаторов ПР-51М и серии RG, следует, что ПР-51М обладает улучшенными характеристиками по активности, селективности и стабильности. Применение катализаторов типа ПР-51М позволя-

ет при равенстве всех прочих параметров увеличить о.ч.и. на 1,7 и выход целевого продукта на 1,2 % (табл. 4), что является существенным шагом в повышении эффективности риформинга.

Выводы

1. Исследование кинетических закономерностей превращения углеводородного сырья на поверхности катализатора с использованием нестационарной математической модели позволило создать базу данных, которая содержит показатели эксплуатационных свойств как отечественных, так и зарубежных катализаторов. Критерием активности является скорость дегидроциклизации парафинов, а критерием стабильности – скорость гидрокрекинга. Использование данной базы позволяет прогнозировать технологические параметры процесса риформинга, свойства целевого продукта, а также длительность межрегенерационного цикла с учетом особенностей технологической схемы производства и состава перерабатываемого сырья.
2. Сравнительная оценка технологических параметров эксплуатации катализаторов ПР-51М, RG-582, RG-682 показала, что при идентичных условиях катализатор ПР-51М характеризуется повышенной степенью дегидроциклизации парафиновых углеводородов и обеспечивает наиболее высокий выход целевого продукта. Одновременно этот катализатор проявляет устойчивость к коксообразованию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Островский Н.М. Кинетика дезактивации катализаторов. – М.: Наука, 2001. – 334 с.
2. Слинько М.Г. Катализ и математика // Каталитический бюллетень. – 2003. – № 4. – С. 37–60.
3. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Компьютерное прогнозирование и оптимизация производства бензинов. – Томск: STT, 2000. – 192 с.
4. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Интеллектуальные системы в химической технологии в инженерном образовании. – Новосибирск: Наука, 1996. – 200 с.
5. Ярмухаметов Р.Р., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Галушин С.А., Мельник Д.И. Использование нестационарной кинетической модели для оценки условий риформирования бензиновой фракции на полиметаллическом катализаторе КР-108У // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 2. – С. 113–117.
6. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Галушин С.А., Полубоярцев Д.С., Воропаева Е.Н., Мельник Д.И. Оценка эффективности реакторного блока установки риформинга с применением математической модели процесса // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 1. – С. 119–122
7. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Галушин С.А., Полубоярцев Д.С. Компьютерный анализ и тестирование Pt-катализаторов риформинга применительно к условиям нефтеперерабатывающих заводов // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 1. – С. 104–108.
8. Бесков В.С. Общая химическая технология и основы промышленной экологии. – М.: Химия, 1999. – 472 с.
9. Lieske H., Lietz G., Spindler H., Volter J. Reactions of Platinum in Oxygen- and Hydrogen-Treated Pt/γ-Al_2O_3 Catalysts // Journal of Catalysis. – 1983. – V. 81. – № 1. – P. 8–16.
10. Белый А.С. Каталитический риформинг. Современное состояние в отечественной и зарубежной нефтепереработке // Катализ в промышленности. – 2003. – № 2. – С. 11–20.

УДК 678.046.3:678.046.78:678.063.5